### **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**





#3

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

100 39 379.9

Anmeldetag:

11. August 2000

Anmelder/Inhaber:

Merck Patent GmbH, Darmstadt/DE

Bezeichnung:

Flüssigkristallines Medium und Flüssigkristallanzeige

IPC:

C 09 K, G 09 F, G 02 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. März 2001

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

In Auftrag

Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung 64271 Darmstadt

# Flüssigkristallines Medium und Flüssigkristallanzeige

10

15

20

25

30 -

35

#### Flüssigkristallines Medium und Flüssigkristallanzeige

Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium, insbesondere ein solches mit niedriger optischer Anisotropie, sowie dessen Verwendung für elektrooptische Zwecke und dieses Medium enthaltende elektrooptische Anzeigen.

Flüssige Kristalle werden vor allem als Dielektrika in Anzeigevorrichtungen verwendet, da die optischen Eigenschaften solcher Substanzen durch eine angelegte Spannung beeinflußt werden können. Elektrooptische Vorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen sind dem Fachmann bestens bekannt und können auf verschiedenen Effekten beruhen. Derartige Vorrichtungen sind beispielsweise Zellen mit dynamischer Streuung, DAP-Zellen (Deformation aufgerichteter Phasen), Gast/Wirt-Zellen, TN-Zellen mit verdrillt nematischer ("twisted nematic") Struktur, STN-Zellen ("supertwisted nematic"), SBE-Zellen ("superbirefringence effect") und OMI-Zellen ("optical mode interference"). Die gebräuchlichsten Anzeigevorrichtungen beruhen auf dem Schadt-Helfrich-Effekt und besitzen eine verdrillt nematische Struktur (TN).

Die Flüssigkristallmaterialien müssen eine gute chemische und thermische Stabilität und eine gute Stabilität gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung besitzen. Ferner sollten die Flüssigkristallmaterialien niedere Viskosität aufweisen und in den Zellen kurze Ansprechzeiten, tiefe Schwellenspannungen und einen hohen Kontrast ergeben.

Für eine geringe Blickwinkelabhängigkeit des Kontrasts ist bei TN-Anzeigen die Einhaltung einer niedrigen optischen Verzögerung wie in DE 30 22 818 beschrieben, bevorzugt im Bereich von 0,4 bis 0,5 μm, von Vorteil.

Weiterhin müssen sie bei üblichen Betriebstemperaturen, d.h. in einem möglichst breiten Bereich unterhalb und oberhalb Raumtemperatur eine geeignete Mesophase besitzen, beispielsweise für die oben genannten

10

15

Zellen eine nematische oder cholesterische Mesophase. Da Flüssigkristalle in der Regel als Mischungen mehrerer Komponenten zur Anwendung gelangen, ist es wichtig, daß die Komponenten untereinander gut
mischbar sind. Weitere Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit, die
dielektrische Anisotropie und die optische Anisotropie, müssen je nach
Zellentyp und Anwendungsgebiet unterschiedlichen Anforderungen genügen. Beispielsweise sollten Materialien für Zellen mit verdrillt nematischer
Struktur eine positive dielektrische Anisotropie und insbesonders bei
Verwendung in mittels einer Matrix von aktiven Schaltelementen
angesteuerten Anzeige eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

Beispielsweise sind für Matrix-Flüssigkristallanzeigen mit integrierten nichtlinearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte (MFK-Anzeigen) Medien mit großer positiver dielektrischer Anisotropie, breiten nematischen Phasen, relativ niedriger Doppelbrechung, sehr hohem spezifischen Widerstand, guter UV- und Temperaturstabilität und geringem Dampfdruck erwünscht.

Derartige Matrix-Flüssigkristallanzeigen sind bekannt. Als nichtlineare
Elemente zur individuellen Schaltung der einzelnen Bildpunkte können
beispielsweise elektisch nicht lineare Elemente als aktive Elemente
verwendet werden (dies können z. B. Transistoren sein). Man spricht dann
von einer "aktiven Matrix", wobei man zwei Typen unterscheiden kann:

- ¿**Ó** 25
- MOS (Metal Oxide Semiconductor) oder andere Dioden auf Silizium-Wafer als Substrat.
- 2. Dünnfilm-Transistoren (TFT) auf einer Glasplatte als Substrat.
- Die Verwendung von einkristallinem Silizium als Substratmaterial beschränkt die Displaygröße, da auch die modulartige Zusammensetzung verschiedener Teildisplays an den Stößen zu Problemen führt.
- Bei dem aussichtsreicheren Typ 2, welcher bevorzugt ist, wird als elektrooptischer Effekt üblicherweise der TN-Effekt verwendet. Man unterscheidet zwei Technologien: TFTs aus Verbindungshalbleitern wie z.B. CdSe oder

TFTs auf der Basis von polykristallinem oder amorphem Silizium. An letzterer Technologie wird weltweit mit großer Intensität gearbeitet.

Die TFT-Matrix ist auf der Innenseite der einen Glasplatte der Anzeige aufgebracht, während die andere Glasplatte auf der Innenseite die transparente Gegenelektrode trägt. Im Vergleich zu der Größe der Bildpunkt-Elektrode ist der TFT sehr klein und stört das Bild praktisch nicht. Diese Technologie kann auch für voll farbtaugliche Bilddarstellungen erweitert werden, wobei in der Regel ein Mosaik von roten, grünen und blauen Filtern derart angeordnet ist, daß je ein Filterelement einem schaltbaren Bildelement gegenüber liegt.

•

Die TFT-Anzeigen arbeiten üblicherweise als TN-Zellen mit gekreuzten Polarisatoren in Transmission und sind von hinten beleuchtet.

15

10

5

Der Begriff MFK-Anzeigen umfaßt hier jedes Matrix-Display mit integrierten nichtlinearen Elementen, d.h. neben der aktiven Matrix auch Anzeigen mit passiven Elementen wie Varistoren oder Dioden (MIM = Metall-Isolator-Metall).

20

30

35

Derartige MFK-Anzeigen eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen (z.B. Taschenfernseher) oder für hochinformative Displays für Rechneranwendungen (Laptop) und im Automobil- oder Flugzeugbau. Neben Problemen hinsichtlich der Winkelabhängigkeit des Kontrastes und der Schaltzeiten resultieren bei MFK-Anzeigen Schwierigkeiten bedingt durch nicht ausreichend hohen spezifischen Widerstand der Flüssigkristallmischungen [TOGASHI, S., SEKIGUCHI, K., TANABE, H., YAMAMOTO, E., SORIMACHI, K., TAJIMA, E., WATANABE, H., SHIMIZU, H., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: A 210-288 Matrix LCD Controlled by Double Stage Diode Rings, p. 141 ff, Paris; STROMER, M., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: Design of Thin Film Transistors for Matrix Adressing of Television Liquid Crystal Displays, p. 145 ff, Paris]. Mit abnehmendem Widerstand verschlechtert sich der Kontrast einer MFK-Anzeige und es kann das Problem der "after image elimination" auftreten. Da der spezifische Widerstand der Flüssigkristallmischung durch Wechselwirkung mit den inneren Oberflächen der Anzeige im allgemeinen über die Lebenszeit

10

15

20

25

einer MFK-Anzeige abnimmt, ist ein hoher (Anfangs)-Widerstand sehr wichtig, um akzeptable Standzeiten zu erhalten. Insbesondere bei low-volt-Mischungen war es bisher nicht möglich, sehr hohe spezifische Widerstände zu realisieren. Weiterhin ist es wichtig, daß der spezifische Widerstand eine möglichst geringe Zunahme bei steigender Temperatur sowie nach Temperatur- und/oder UV-Belastung zeigt. Besonders nachteilig sind auch die Tieftemperatureigenschaften der Mischungen aus dem Stand der Technik. Gefordert wird, daß auch bei tiefen Temperaturen keine Kristallisation und/oder smektische Phasen auftreten und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität möglichst gering ist. Die MFK-Anzeigen aus dem Stand der Technik genügen somit nicht den heutigen Anforderungen.

1

Neben Flüssigkristallanzeigen, die eine Hintergrundbeleuchtung verwenden, also transmissiv und gegebenenfalls transflektiv betrieben werden, sind besonders auch reflektive Flüssigkristallanzeigen interessant. Diese reflektiven Flüssigkristallanzeigen benutzen das Umgebungslicht zur Informationsdarstellung. Somit verbrauchen sie wesentlich weniger Energie als hintergrundbeleuchtete Flüssigkristallanzeigen mit entsprechender Größe und Auflösung. Da der TN-Effekt durch einen sehr guten Kontrast gekennzeichnet ist, sind derartige reflektive Anzeigen auch bei hellen Umgebungsverhältnissen noch gut abzulesen. Dies ist bereits von einfachen reflektiven TN-Anzeigen, wie sie in z.B. Armbanduhren und Taschenrechnern verwendet werden, bekannt. Jedoch ist das Prinzip auch auf hochwertige, höher auflösende Aktiv-Matrix angesteuerte Anzeigen wie z.B. TFT-Displays anwendbar. Hier ist wie bereits bei den allgemeinen üblichen transmissiven TFT-TN-Anzeigen die Verwendung von Flüssigkristallen mit niedriger Doppelbrechung (△n) nötig, um eine geringe optische Verzögerung (d · An) zu erreichen. Diese geringe optische Verzögerung führt zu einer meist akzeptablen geringen Blickwinkelabhängigkeit des Kontrastes (vgl. DE 30 22 818). Bei reflektiven Anzeigen ist die Verwendung von Flüssigkristallen mit kleiner Doppelbrechung noch wichtiger als bei transmissiven Anzeigen, da bei reflektiven Anzeigen die effektive Schichtdicke, die das Licht durchquert, ungefähr doppelt so groß ist wie bei transmissiven Anzeigen mit derselben Schichtdicke.

10

15

20

25

30

35

Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf an MFK-Anzeigen und insbesondere an reflektiven MFK-Anzeigen mit sehr hohem spezifischen Widerstand bei gleichzeitig großem Arbeitstemperaturbereich, kurzen Schaltzeiten auch bei tiefen Temperaturen und niedriger Schwellenspannung, die diese Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße zeigen.

Eine leichte Anpassung der Eigenschaften der Flüssigkristallmischung an die Anforderungen speziefischer Flüssigkristallzellen der jeweiligen Anzeigetypen ist erwünscht. Zur Realisierung dieser Forderung werden sogenannte Mehrflaschen- (Englisch multi bottle) Systeme eingesetzt. Derartige Mehrflaschensysteme bestehen aus einzelnen Flüssigkristallmedien, die miteinander zu mischen sind. Im einfachsten Fall bestehen sie aus zwei verschiedenen Medien, die sich nur im Wert für eine physikalische Eigenschaft unterscheiden in allen anderen jedoch im wesentlichen die gleichen Werte aufweisen. So kann zum Beispiel die variable Eigenschaft die Doppelbrechung des Flüssigkristallmediums sein, wodurch eine Anpassung der optischen Verzögerung der AnzeigeZelle an deren Schichtdicke ermöglicht wird oder die Schwellenspannung des Mediums, wodurch eine Anpassung an die zu zur Ansteuerung zur Verfügung stehende Betriebsspannung möglich ist. 4-Flaschensysteme bestehend aus vier verschiedenen Flüssigkristallmedien, die sich jeweils paarweise in einer von zwei Eigenschaften unterscheiden und in allen anderen Eigenschaften übereinstimmen.

In der DE 43 37 439 werden Mehrflaschensysteme beschrieben, mit denen flüssigkristalline Zusammensetzungen für TN-Anzeigen mit Werten der Doppelbrechung im Bereich von 0,115 und 0,165 und Schwellenspannungen von 1,2 bis 2,1 V realisiert weden können. Diese Flüssigkristallmedien weisen jedoch niedrige Klärpunkte (weniger als 70°C) und niedrige Werte der Voltage Holding Ratio auf, die für die meisten AMD-Anwendungen nicht ausreichen. DE 196 03 257 beschreibt Mehrflaschensysteme die einen ähnlichen Parameterbereich abdecken. Die Doppelbrechung reicht von 0,120 bis 0,160 und die Schwellenspsnnung von 1,2 bis 2,2 V. Die Klärpunkte sind deutlich höher als die der Systeme in DE 43 37 439, die Werte der Voltage Holding Ratio sind jedoch sogar noch niedriger.

Bei TN-(Schadt-Helfrich)-Zellen sind Medien erwünscht, die folgende Vorteile in den Zellen ermöglichen:

- 5 erweiterter nematischer Phasenbereich (insbesondere zu tiefen Temperaturen),
  - schnelle Schaltbarkeit bei tiefen Temperaturen,
- erhöhte Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung (längere Lebensdauer),

- niedriger Schwellen-(Ansteuer-)spannung und
- 15 niedrige Doppelbrechung besonders für verbesserten Beobachtungswinkelbereich.

Mit den aus dem Stand der Technik zur Verfügung stehenden Medien ist es nicht möglich, diese Vorteile unter gleichzeitigem Erhalt der übrigen Parameter zu realisieren.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Medien, insbesondere für derartige MFK-Anzeigen, bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße, und vorzugsweise gleichzeitig sehr hohe spezifische Widerstände und niedrige Schwellenspannungen sowie niedrige Doppelbrechungen aufweisen.

**∕/** 25

20

30

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man in Anzeigen erfindungsgemäße Medien verwendet.

Der vorliegenden Erfindung lag ferner die Aufgabe zugrunde Vielflaschensysteme und insbesondere 4-Flaschensysteme bereit zu stellen, die den Anforderungen von AMD-Anwendungen entsprechen.

35 Dies wird erreicht durch Verwendung erfindungsgemäßer Medien.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es eine, zwei oder mehr Verbindung(en) der allgemeinen Formel I

5

$$R^1 \longrightarrow H \longrightarrow O \longrightarrow K^1$$

10

worin



 $R^1$ 

einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bzw. 2 bis 7 C-Atomen, bevorzugt mit 2 bis 5 C-Atomen, bevorzugt einen geradkettigen Rest, besonders bevorzugt einen Alkylrest und

H

15

 $\chi^1$  F, OCF<sub>3</sub> oder OCHF<sub>2</sub> bedeutet,

20

eine, zwei oder mehr Verbindung(en) der allgemeinen Formel II

 $R^2 \longrightarrow H \longrightarrow O \longrightarrow F$ 

**25** 

worin

30

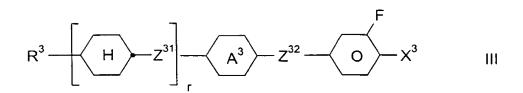
einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bzw. 2 bis 7 C-Atomen,, bevorzugt mit 2 bis 5 C-Atomen, bevorzugt einen geradkettigen Rest, besonders bevorzugt einen Alkylrest und

 $X^2$ 

F, OCF<sub>3</sub> oder OCHF<sub>2</sub> bedeutet,

35

optional eine oder mehrere Verbindung(en) der allgemeinen Formel III



enthält,

worin

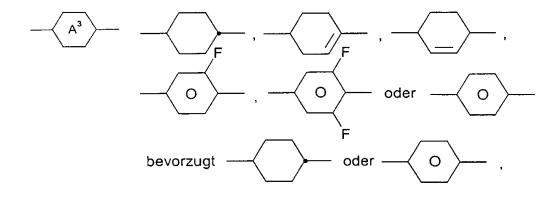
einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bzw. 2 bis 7 C-Atomen, bevorzugt mit 2 bis 5 C-Atomen, bevorzugt einen geradkettigen Rest, besonders bevorzugt einen Alkylrest,

LD

 $Z^{32}$  und, wenn vorhanden,  $Z^{32}$  jeweils unabhängig voneinander -CH2-CH2-, -CH=CH- oder eine Einfachbindung, bevorzugt nur einer von  $Z^{31}$  und  $Z^{32}$  -CH2-CH2- oder -CH=CH-,

20

15



25

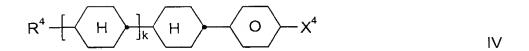
besonders bevorzugt

30

X<sup>3</sup> F, OCF<sub>3</sub> oder OCHF<sub>2</sub>, bevorzugt F und

r 0 oder 1 bedeutet

35 eine oder mehrere Verbindung(en) der allgemeinen Formel IV



worin 5

einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bzw. 2 bis 7 C-Atomen, bevorzugt mit 2 bis 5 C-Atomen, bevorzugt einen geradkettigen Rest, besonderrs bevorzugt einen Alkylrest,

10  $\chi^5$  F, Cl, OCF<sub>3</sub> oder OCHF<sub>2</sub>, bevorzugt F oder OCF<sub>3</sub> und

k 0 oder 1 bedeutet

und optional eine oder mehrere Verbindung(en) der allgemeinem Formel V

$$R^{51}$$
  $H$   $A^{51}$   $M$   $A^{52}$   $M$   $A^{53}$   $M$   $M$ 

20 worin

$$A^{51}$$
 ,  $A^{52}$  und  $A^{53}$ 

jeweils unabhängig voneinander,

10

20

35

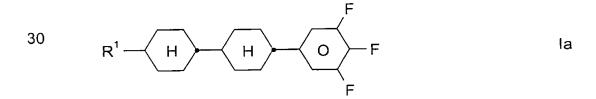
R<sup>51</sup> und R<sup>52</sup> jeweils unabhängig voneinander, einen Alkyl-, Alkoxy- oder Alkenylrest mit 1 bzw. 2 bis 7 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 5 C-Atomen, bevorzugt einen geradkettigen Rest, besonders bevorzugt einen Alkylrest, und

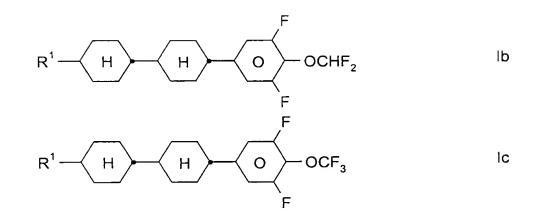
 $\chi^5$  F, Cl, OCF<sub>3</sub> oder OCHF<sub>2</sub>, bevorzugt F oder OCF<sub>3</sub> und

15 n und m jeweils unabhängig voneinander, 0 oder 1 bedeutet.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Mehrflaschensytem, bevorzugt ein 2- oder 4- Flachensystem, besonders bevorzugt ein 4-Flaschensystem, mit dem ausgewählte Eigenschaften eines Flüssigristallmediums durch einfaches Mischen innerhalb eines vorgegebenen Bereichs eingestellt werden können. Bevorzugt kann die Doppelbrechung oder die Schwellenspannung, besonders bevorzugt können beide Eigenschaften eingestellt werden.

25 Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Verbindungen der Formel I ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln la bis Ic





10 worin

einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bzw. 2 bis 7 C-Atomen, bevorzugt mit 2 bis 5 C-Atomen, bevorzugt einen geradkettigen Rest, besonders bevorzugt für einen Alkylrest bedeutet.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere

Verbindungen der Formel II ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln IIa bis IIc:

worin

einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bzw. 2 bis 7 C-Atomen,, bevorzugt mit 2 bis 5 C-Atomen, bevorzugt einen geradkettigen Rest, besonders bevorzugt einen Alkylrest bedeutet.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Verbindungen der Formel III ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln IIIa bis III i:

10 Illa 15 IIIb  $R^3$ CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> IIIc 20 OCF<sub>3</sub> O IIId 25 OCF<sub>3</sub> Ille  $R^3$ 0 IIIf 30 Illg

$$R^3$$
  $H$   $O$   $F$  IIIII

worin

10

5

R<sup>3</sup> einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bzw. 2 bis 7 C-Atomen, bevorzugt mit 2 bis 5 C-Atomen, bevorzugt eienen geradkettigen Rest, besonders bevorzugt einen Alkylrest, bedeutet.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Verbindungen der Formel IV ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln IVa bis Ivc:

20

$$R^4$$
  $H$   $H$   $O$   $F$   $IVa$   $R^4$   $H$   $O$   $O$   $O$   $IVb$   $IVb$   $IVc$ 

25

worin

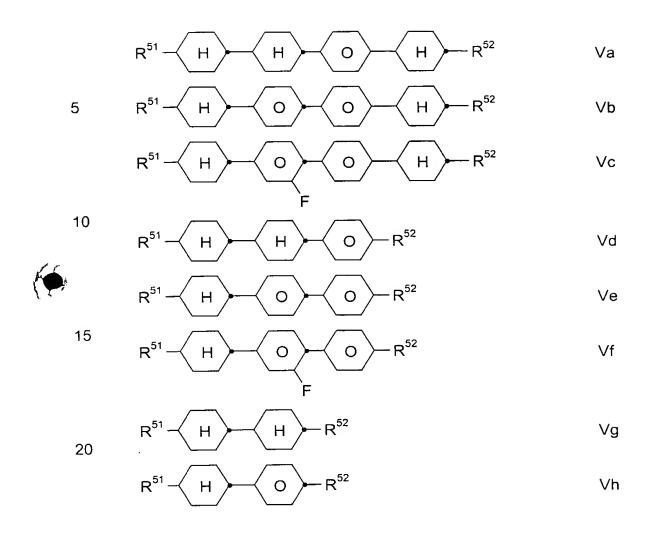
 $R^4$ 

30

einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bzw. 2 bis 7 C-Atomen, bevorzugt mit 2 bis 5 C-Atomen, bevorzugt einen geradkettigen Rest, besonders bevorzugt einen Alkylrest bedeutet.

35

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Verbindungen der Formel V ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln Va bis Vh:



worin

R<sup>51</sup> und R<sup>52</sup> jeweils unabhängig voneinander, einen Alkyl-, Alkoxy- oder Alkenylrest mit 1 bzw. 2 bis 7 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 5 C-Atomen, bevorzugt einen geradkettigen Rest, besonders bevorzugt einen Alkylrest bedeutet.

35

10

15

20

25

30

35

Die Verbindungen der Formeln I bis V und deren Unterformeln, die in den erfindungsgemäßen Medien verwendet werden können, sind entweder bekannt, oder sie werden analog zu den bekannten Verbindungen, nach bekannten Methoden hergestellt.

Gegenstand der Erfindung sind auch elektrooptische Anzeigen (insbesondere MFK-Anzeigen mit zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden, integrierten nicht-linearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte auf den Trägerplatten und einer in der Zelle befindlichen nematischen Flüssigkristallmischung mit positiver dielektrischer Anisotropie und hohem spezifischem Widerstand), die derartige Medien enthalten sowie die Verwendung dieser Medien für elektrooptische Zwecke.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen eine bedeutende Erweiterung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes.

Die erzielbaren Kombinationen aus Klärpunkt, Viskosität bei tiefer Temperatur, thermischer und UV-Stabilität, optischer Anisotropie (i.e. Doppelbrechung) und Schwellenspannung übertreffen bei weitem bisherige Materialien aus dem Stand der Technik.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es unter Beibehaltung der nematischen Phase bis -20 °C und bevorzugt bis -30 °C, besonders bevorzugt bis -40 °C, Klärpunkte oberhalb 75 °C, vorzugsweise oberhalb 80 °C, besonders bevorzugt oberhalb 90 °C, gleichzeitig Doppelbrechungen  $\leq 0,090$  oder  $\geq 0,100$ , vorzugsweise  $\leq 0,085$  oder  $\geq 0,105$ , besonders vorzugsweise  $\leq 0,080$  oder  $\geq 0,110$  und eine niedrige Schwellenspannung zu erreichen, wodurch hervorragende MFK-Anzeigen erzielt werden können.

Insbesondere sind die Mischungen durch kleine Operationsspannungen gekennzeichnet. Die TN-Schwellen liegen unterhalb 1,6 V, vorzugsweise unterhalb 1,5 V, besonders bevorzugt < 1,4 V.

10

15

20

25

30

Insbesondere bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Mischungen durch einen Klärpunkt von 85 °C oder mehr und

- einer Schwellenspannung von 1,50 V oder weniger sowie einem Δn von 0.085 oder weniger oder von 0,120 oder mehr und bevorzugt.
- einer Schwellenspannung von 1,40 V oder weniger sowie einem An von 0,090 oder weniger, oder von 0,110 oder mehr.

Für den Fachmann ist ersichtlich, daß durch geeignete Wahl der Kom-

ponenten der erfindungsgemäßen Mischungen auch höhere Klärpunkte (z.B. oberhalb 100 °C) bei niedrigeren dielektrischen Anisotropiewerten und somit höheren Schwellenspannungen oder niedrigere Klärpunkte bei höheren dielektrischen Anisotropiewerten (von etwa 12 oder mehr) und somit niedrigeren Schwellenspannungen (z.B. < 1,1 V) unter Erhalt der anderen vorteilhaften Eigenschaften realisiert werden können. Ebenso können auch bei entsprechend wenig erhöhten Viskositäten Mischungen mit größerem Δε und somit geringeren Schwellen erhalten werden. Die erfindungsgemäßen MFK-Anzeigen arbeiten vorzugsweise im ersten Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry [C.H. Gooch und

H.A. Tarry, Electron. Lett. 10, 2-4, 1974; C.H. Gooch und H.A. Tarry, Appl. Phys., Vol. 8, 1575-1584, 1975], wobei hier neben besonders günstigen elektrooptischen Eigenschaften wie z.B. hohe Steilheit der Kennlinie und geringe Winkelabhängigkeit des Kontrastes (DE-PS 30 22 818) bei gleicher Schwellenspannung wie in einer analogen Anzeige im zweiten Minimum eine kleinere dielektrische Anisotropie ausreichend ist. Hierdurch lassen sich unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen im ersten Minimum deutlich höhere spezifische Widerstände verwirklichen als bei Mischungen mit Cyanverbindungen, insbesondere mit

Benzonitrilverbindungen. Der Fachmann kann durch Wahl der einzelnen Komponenten und deren Gewichtsanteilen mit einfachen Routinemethoden die für eine vorgegebene Schichtdicke der MFK-Anzeige erforderliche Doppelbrechung einstellen. Die Anforderungen an reflektive MFK-Anzeigen wurden z. B. im Digest of Technical papers, SID

35 Symposium 1998 dargestellt.

10

15

20

Die Rotationsviskosität  $\gamma_1$  bei 20 °C ist vorzugsweise < 160 mPa.s, besonders bevorzugt < 130 mPa.s. Der nematische Phasenbereich ist vorzugsweise mindestens 90 Grad breit, insbesondere mindestens 100 Grad breit. Vorzugsweise erstreckt sich dieser Bereich mindestens von -30 °C bis +80 °C, besonders bevorzugt mindestens von -30 °C bis +85 °C oder mindestens von -40 °C bis 85 °C.

Messungen der "Capacity Holding Ratio" auch "Voltage Holding Ratio" (auch kurz HR) genannt [S. Matsumoto et al., Liquid Crystals <u>5</u>, 1320 (1989); K. Niwa et al., Proc. SID Conference, San Francisco, June 1984, p. 304 (1984); G. Weber et al., Liquid Crystals <u>5</u>, 1381 (1989)] haben ergeben, daß erfindungsgemäße Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel I eine ausreichende HR für MFK-Anzeigen aufweisen. C bzw. K bedeutet eine kristalline, S eine smektische, S<sub>C</sub> eine smektische C, S<sub>B</sub> eine smektische B, N eine nematische und I die isotrope Phase.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien mehrere (vorzugsweise zwei oder mehr) Verbindungen der Formel I und der Anteil dieser Verbindungen ist 5 % - 95 %, vorzugsweise 10 % - 70 % und besonders bevorzugt im Bereich von 15 % - 65 %.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Medien Verbindungen der Formeln I bis V in den in der folgenden Tabelle (Tabelle 1) gegebenen Konzentrationen.

Tabelle 1: Bevorzugte Konzentrationen der Verbindungen

Formel Konzentrationsbereich c <sub>min</sub> – c <sub>max</sub> /				
te.		bevorzugt	besonders bev.	
ı	3 – 65	5 – 60	8 – 65	
11	3 – 40	4 – 30	5 – 25	
111	2 – 50	3 – 45	4 – 40	
IV	10 – 50	15 – 45	20 – 40	
V	0 – 30	0 – 25	0 – 20	

30

25 <

In einer bevorzugten Ausführungsform, insbesondere im Fall der Realisierung einer "Eckmischung" eines Mehrflaschensystems mit großer Doppelbrechung, enthält das Medium bevorzugt Verbindungen der Formeln I bis V in den in Tabelle 2 gegebenen Konzentrationen.

5

Tabelle 2: Bevorzugte Konzentrationen für Medien mit hohem Δn

10



Formel	Konzentrationsbereich c <sub>min</sub> – c <sub>max</sub> / %			
		bevorzugt	besonders bev.	
I	3 – 30	5 – 25	5 – 20	
11	3 – 40	4 – 30	5 – 25	
111	2 – 50	5 – 45	10 – 45	
IV	10 – 50	15 – 45	20 – 40	
V	0 – 30	0 – 25	0 – 25	

15

In einer weitern bevorzugten Ausführungsform, insbesondere im Fall der Realisierung einer "Eckmischung" eines Mehrflaschensystems mit kleiner Doppelbrechung, enthält das Medium bevorzugt Verbindungen der Formeln I bis V in den in Tabelle 3 gegebenen Konzentrationen.

20

Tabelle 3: Bevorzugte Konzentrationen für Medien mit niedrigem Δn

25

Formel	<sub>nin</sub> – C <sub>max</sub> / %		
		Bevorzugt	besonders bev.
1	10 – 65	20 – 60	25 – 55
П	3 – 40	4 – 30	5 – 25
111	0 – 50	2 – 35	3 – 25
IV	10 – 50	15 – 45	20 – 40
V	0 – 30	0 – 20	0 – 10

30

Bevorzugte Ausführungsformen sind im folgenden angegeben.

a) Dás Medium enthält eine oder mehrere Verbindung(en) der Formel III.

- b) Das Medium enthält eine oder mehrere Verbindung(en) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen der Formeln la bis lc.
- 5 c) Das Medium enthält eine oder mehrere Verbindung(en) der Formel la.
  - d) Das Medium enthält eine oder mehrere Verbindung(en) der Formel Ib
- 10 e) Das Medium enthält eine oder mehrere Verbindung(en) der Formel II worin X<sup>2</sup> F bedeutet.
  - f) Das Medium enthält eine oder mehrere Verbindung(en) ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln IIIa bis IIIb, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln IIIa IIIb IIId, IIIg IIIi, IIIj und IIIk, ganf besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln IIIa, IIIb, IIId und IIIg.
- g) Das Medium enthält eine oder mehrere Verbindungen der Formel IVa oder der Formel Ivc, bevoorzugt der Formel IVa und IVc.
  - h) Das Medium enthält eine oder mehrer Verbindung(en) ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen Va bis Vc, bevorzugt der Formel Va oder Vc.
  - i) Das Medium enthält eine oder mehrer Verbindung(en) ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen Vd bis Vf, bevorzugt der Formel Vf.
- 30 j) Das Medium enthält eine oder mehrer Verbindung(en) der Formel Vg und/oder der Formel Vh, bevorzugt der Formel Vh.
  - k) Das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen der Formeln I bis V, wobei "im wesentlichen" in dieser Anmeldung bedeutet zu mehr als 50 %, bevorzugt zu 80 % oder mehr und besonders bevorzugt zu 90 % oder mehr.

- Das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen der Formeln
   bis IV.
- Es wurde gefunden, daß bereits ein relativ geringer Anteil an Verbindungen der Formeln I und II im Gemisch mit üblichen Flüssigkristallmaterialien, insbesondere jedoch mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln III und/oder IV und/oder V zu einer beträchtlichen Erhöhung der Werte für Voltage Holding Ratio führt, wobei gleichzeitig breite nematische Phasen mit tiefen Übergangstemperaturen smektischnematisch beobachtet werden, wodurch die Lagerstabilität verbessert wird.
- Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige und verzweigte Alkylgruppen mit 1-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und Heptyl. Gruppen mit 2-5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.
- Der Ausdruck "Alkenyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Besonders bevorzugte Alkenylgruppen sind C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-1E-Alkenyl, C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-3E-Alkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-4-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>-5-Alkenyl und C<sub>7</sub>-6-Alkenyl, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-1E-Alkenyl, C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-3E-Alkenyl und C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-4-Alkenyl. Beispiele weiterer bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.
- Der Ausdruck "Fluoralkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige Gruppen mit endständigem Fluor, d.h. Fluormethyl, 2-Fluorethyl, 3-Fluorpropyl, 4-Fluorbutyl, 5-Fluorpentyl, 6-Fluorhexyl und 7-Fluorheptyl. Andere Positionen des Fluors sind jedoch nicht ausgeschlossen.

20

25

umgekehrt.

Der Ausdruck "Oxaalkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige Reste der Formel  $C_nH_{2n+1}$ -O- $(CH_2)_m$ , worin n und m jeweils unabhängig voneinander 1 bis 6 bedeuten. Vorzugsweise ist n = 1 und m 1 bis 6.

Durch geeignete Wahl der Bedeutungen von R<sup>0</sup>, R<sup>0</sup>, R<sup>0</sup>, X<sup>0</sup> und X<sup>0</sup> können die Ansprechzeiten, die Schwellenspannung, die Steilheit der Transmissionskennlinien etc. in gewünschter Weise modifiziert werden. Beispielsweise führen 1E-Alkenylreste, 3E-Alkenylreste, 2E-Alkenyloxyreste und dergleichen in der Regel zu kürzeren Ansprechzeiten, verbesserten nematischen Tendenzen und einem höheren Verhältnis der elastischen Konstanten k<sub>33</sub> (bend) und k<sub>11</sub> (splay) im Vergleich zu Alkyl- bzw. Alkoxyresten. 4-Alkenylreste, 3-Alkenylreste und dergleichen ergeben im allgemeinen tiefere Schwellenspannungen und kleinere Werte von k<sub>33</sub>/k<sub>11</sub> im Vergleich zu Alkyl- und Alkoxyresten.

Eine -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Gruppe führt im allgemeinen zu höheren Werten von k<sub>33</sub>/k<sub>11</sub> im Vergleich zu einer einfachen Kovalenzbindung. Höhere Werte von k<sub>33</sub>/k<sub>11</sub> ermöglichen z.B. flachere Transmissionskennlinien in TN-Zellen mit 90° Verdrillung (zur Erzielung von Grautönen) und steilere Transmissionskennlinien in STN-, SBE- und OMI-Zellen (höhere Multiplexierbarkeit) und

Das optimale Mengenverhältnis der Verbindungen der Formeln I und II und III bis V hängt weitgehend von den gewünschten Eigenschaften, von der Wahl der Verbindungen der Formeln I bis V und von der Wahl weiterer gegebenenfalls vorhandener Komponenten ab. Geeignete Mengenverhältnisse innerhalb des oben angegebenen Bereichs können von Fall zu Fall leicht ermittelt werden.

Die Gesamtmenge an Verbindungen der Formeln I bis V in den erfindungsgemäßen Gemischen ist nicht besonders kritisch. Die Gemische können daher eine oder mehrere weitere Komponenten enthalten zwecks Optimierung verschiedener Eigenschaften. Der beobachtete Effekt auf die Ansprechzeiten und die Schwellenspannung ist jedoch in der Regel umso größer je höher die Gesamtkonzentration an Verbindungen der Formeln I bis V ist.

10

15

20

25

30

35

Mischungen, die neben Verbindungen der Formeln la und Ib und der Formel IIa und Verbindungen der Formel IV, insbesondere IVa oder IVb, ganz besonders der Formel IVb enthalten, zeichnen sich durch niedrige Doppelbrechung und niedrige Schwellenspannungen aus.

Der Aufbau der erfindungsgemäßen MFK-Anzeige aus Polarisatoren, Elektrodengrundplatten und Elektroden mit Oberflächenbehandlung entspricht der für derartige Anzeigen üblichen Bauweise. Dabei ist der Begriff der üblichen Bauweise hier weit gefaßt und umfaßt auch alle Abwandlungen und Modifikationen der MFK-Anzeige, insbesondere auch Matrix-Anzeigeelemente auf Basis poly-Si TFT oder MIM und ganz besonders reflektive Anzeigen.

Ein wesentlicher Unterschied der erfindungsgemäßen Anzeigen zu den bisher üblichen auf der Basis der verdrillten nematischen Zelle besteht jedoch in der Wahl der Flüssigkristallparameter der Flüssigkristallschicht.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die
gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in
der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, die Mischungen auf
andere herkömmliche Arten, z.B. durch Verwendungen von Vormischungen z.B. Mischungen aus homologen Verbindungen oder unter Verwendungen von sogenannten Mehrflaschensystemen, die typischer weise aus
vier Eckmischungen bestehen, die sich jewiels paarweise nur in einer
pysikalischen Eigenschaft unterscheiden, herzustellen.

Die Flüssigkristallmedien können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze enthalten. Beispielsweise können 0-15 %, bevorzugt 0-10 %, pleochroitische Farbstoffe und/oder chirale Dotierstoffe zugesetzt werden. Die einzelnen zugesetzten Verbindungen werden in Konzentrationen von 0,01 bis 6 % und bevorzugt von 0,1 bis 3 % eingesetzt. Dabei werden jedoch die Konzentrationsangaben der übrigen Bestandteile der Flüssigkristallmischungen also der flüssig-

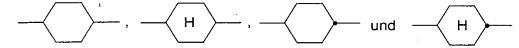
15

20

kristallinen oder mesogenen Verbindungen, ohne Berücksichtigung der Konzentration dieser Zusatzstoffe angegeben.

Vor- und nachstehend gilt, soweit nicht explizit anders angegeben,:

- Prozentangaben bedeuten Gewichtsprozent,
- Temperaturangaben sind in °C angegeben,
- Temperaturdifferenzen sind in Differenzgrad Celsius (kurz Grad) angegeben,
- alle physikalischen Eigenschaften sind für 20 °C angegeben,
- der Ausdruck "im wesentlichen bestehen aus" bedeutet zu 50 % oder mehr, bevorzugt zu 80 % oder mehr und besonders bevorzugt zu 90 % oder mehr bestehen aus,
  - der Begriff "Verbindungen" ohne weitere Einschränkungen, zur Verdeutlichung meist als Verbindung(en) geschrieben, bedeutet eine Verbindung oder bevorzugt mehrere Verbindungen und



bedeuten trans-1,4-Cyclohexenylen.

In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste  $C_nH_{2n+1}$  und  $C_mH_{2m+1}$  sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen, wobei n und m unabhängig von einander bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 7 bedeuten. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R¹, R², L¹ und L²:

		Code für R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , L <sup>1</sup> , L <sup>2</sup>	R1	R <sup>2</sup>	L1	L2
	_	nm	$C_nH_{2n+1}$	$C_mH_{2m+1}$	Н	Н
	5	nOm	$C_nH_{2n+1}$	$OC_mH_{2m+1}$	Н	Н
		nO.m	$OC_nH_{2n+1}$	$C_mH_{2m+1}$	Н	Н
		nm	$C_nH_{2n+1}$	$C_mH_{2m+1}$	Н	Н
		nOm	$C_nH_{2n+1}$	$OC_mH_{2m+1}$	Н	Н
	10	nO.m	$OC_nH_{2n+1}$	$C_mH_{2m+1}$	Н	Н
		n	$C_nH_{2n+1}$	CN	Н	Н
6		nN.F	$C_nH_{2n+1}$	CN	F	Н
		nN.F.F	$C_nH_{2n+1}$	CN	F	F
	15	nOF	$OC_nH_{2n+1}$	F	Н	Н
	10	nCl	$C_nH_{2n+1}$	CI	Н	Н
		nCI.F	$C_nH_{2n+1}$	CI	F	Н
		nCl.F.F	$C_nH_{2n+1}$	CI	F	F
		nF	$C_nH_{2n+1}$	F	Н	Н
	20	nF.F	$C_nH_{2n+1}$	F	F	Н
		nF.F.F	$C_nH_{2n+1}$	F	F	F
		nCF <sub>3</sub>	$C_nH_{2n+1}$	CF <sub>3</sub>	Н	Н
		nOCF <sub>3</sub>	$C_nH_{2n+1}$	OCF <sub>3</sub>	Н	Н
	25	nOCF₃.F	$C_nH_{2n+1}$	OCF <sub>3</sub>	F	Н
į.		nOCF <sub>3</sub> .F.F	$C_nH_{2n+1}$	OCF <sub>3</sub>	F	F
		$nOCF_2$	$C_nH_{2n+1}$	OCHF <sub>2</sub>	Н	Н
		nOCF <sub>2</sub> .F	$C_nH_{2n+1}$	OCHF <sub>2</sub>	F	Н
	0.0	nOCF <sub>2</sub> .F.F	$C_nH_{2n+1}$	OCHF <sub>2</sub>	F	F
	30	nS	$C_nH_{2n+1}$	NCS	Н	Н
		rVsN	$C_rH_{2r+1}$ -CH=CH- $C_sH_{2s}$ -	CN	Н	Н
		rEsN	$C_r H_{2r+1} - O - C_s H_{2s} -$	CN	Н	Н
		nAm	$C_nH_{2n+1}$	$COOC_mH_{2m+1}$	Н	Н
	35	nOCCF <sub>2</sub> .F.F	$C_nH_{2n+1}$	OCH₂CF₂H	F	F

Bevorzugte Mischungskomponenten finden sich in den Tabellen A und B.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen mindestens eine der Verbindungen der in Tabelle B angegebene Formeln.

Tabelle A:

10

CCH

PCH

15

$$R^{1}$$
 $CCP$ 
 $R^{2}$ 
 $CCP$ 
 $R^{1}$ 
 $CCP$ 
 $CCP$ 

30 Tabelle B:

$$C_nH_{2n+1}$$
 $COO$ 
 $CO$ 

35 CCZU-n-F CDU-n-F

$$C_{n}H_{2n+1} \longrightarrow COO \longrightarrow C_{m}H_{2m+1}$$

$$CCPC-nm$$

$$C_{n}H_{2n+1} \longrightarrow C_{m}H_{2m+1}$$

$$CBC-nm(F)$$

$$C_{n}H_{2n+1} \longrightarrow COO \longrightarrow C_{m}H_{2m+1}$$

$$CBC-nm(F)$$

$$C_{n}H_{2n+1} \longrightarrow COO \longrightarrow C_{m}H_{2m+1}$$

$$CH-nm$$

$$C_{n}H_{2n+1} \longrightarrow COO \longrightarrow C_{m}H_{2m+1}$$

$$CH-nm$$

$$C_{n}H_{2n+1} \longrightarrow COO \longrightarrow C_{m}H_{2m+1}$$

$$CH-nm$$

$$C_{n}H_{2n+1} \longrightarrow COO \longrightarrow F$$

$$CH-nm$$

$$C_{n}H_{2n+1} \longrightarrow COO \longrightarrow F$$

$$CH_{2n+1} \longrightarrow CH_{2}CH_{2} \longrightarrow F$$

$$CECU-n-F$$

$$CGU-n-F$$

$$CGU-n-OT$$

$$C_{n}H_{2n+1} \longrightarrow CH-CH_{2}$$

$$CGU-n-OT$$

15

20

25

30

35

$$C_nH_{2n+1}$$
  $(CH_2)_m$ - $CH=CH_2$ 

#### CC-n-mV

 $C_nH_{2n+1} \longrightarrow CH = CH - C_mH_{2m+1}$ 

#### CC-n-Vm

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp. Klärpunkt.  $\Delta n$  bedeutet optische Anisotropie (589 nm, 20 °C),  $\Delta \epsilon$  die dielektrische Anisotropie (1 kHz, 20 °C) und die Viskosität  $\gamma_1$  (mPa·s) wurde bei 20 °C bestimmt.

Die physikalischen Eigenschaften der Flüssigkristallmischungen wurden nach "Physical Properties of Liquid Crystals" Ed. M. Becker, Merck KGaA, Stand Nov. 1997, bestimmt, soweit nicht explizit anders angegeben.

V<sub>10</sub> bezeichnet die Spannung für 10 % relativen Kontrast (Blickrichtung senkrecht zur Plattenoberfläche). t<sub>on</sub> bezeichnet die Einschaltzeit und t<sub>off</sub> die Ausschaltzeit bei einer gegebenen Betriebsspannung. Δn bezeichnet die optische Anisotropie und n<sub>o</sub> den ordentlichen Brechungsindex jeweils bei 589 nm sofern nicht anders angegeben. Δε bezeichnet die dielektrische Anisotropie (Δε =  $ε_{\parallel}$  -  $ε_{\perp}$ , wobei  $ε_{\parallel}$  die Dielektrizitätskonstante parallel zu den Moleküllängsachsen und  $ε_{\perp}$  die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeutet). Δn wird bei 589 nm und 20 °C und Δε bei 1 kHz und 20 °C bestimmt, soweit nicht ausdrücklich anders angegeben. Die elektrooptischen Daten wurden in einer TN-Zelle (Verdrillung 90°, Anstellwinkel 1°) im 1. Minimum (d.h. bei einem d · Δn-Wert von 0,5 μm) bei 20 °C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist.

Die Stabilität der nematischen Phase bei tiefen Temperaturen wurde bei festen Temperaturen sowohl im Fließviskosimeter als auch in verschlossenen Flaschen im Kühlschrank überprüft. Zusätzlich wurden gefüllte, mit Kleber verschlossene TN-Zellen im Kühlschrank gelagert. Die

10

15

verwendeten TN-Zellen entsprachen den für die elektrooptischen Untersuchungen verwendeten Zellen. Es wurden für jeden Lagertest bei gegebener Temperatur mindestens fünf Proben verwendet. Als stabile Lagerzeit wurde die Zeit angegeben bei der zuletzt bei keiner der Proben eine Veränderung beobachetet worden war.

Der Wert der Rotatonsviskosität für ZLI-4792 betrug mit dem geeichten selbstgebauten Rotationsviskosimeter bei 20 °C 133 mPa s.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Sie geben jedoch einen Überblick über mögliche Zusammensetzungen der Medien sowie über die erreichbaren physikalischen Eigenschaften, insbesondere über deren Kombinationen.

#### Beispiel 1

Es wurde ein 4-Flaschensystem bestehend aus den vier Flüssigkristallmischungen A, B, C und D hergestellt, die die folgende Zusammensetzungen und Eigenschaften aufweisen.

20	Mischung A			
	Verbindung	Konzentration /	Physikalische Eigensch	naften
	Abkürzung	Massen-%		
	PCH-7F	3,0	Klärpunkt (T(N,I))	= 90 °C
	CCP-2F.F.F	12,0	Übergang smektisch-	
25	CCP-3F.F.F	13,0	nematisch (T(S,N))	< -40 °C
	CCP-5F.F.F	8,0	n <sub>0</sub> (20 °C, 589 nm)	= 1,4740
	CCP-3OCF2.F.F	13,0	∆n (20 °C, 589 nm)	= 0,0876
	CCP-5OCF2.F.F	4,0	Δε(20 °C, 1 kHz)	= 9,4
	CCP-2OCF3	7,0	ε <sub>⊥</sub> (20 °C, 1 kHz)	= 3,7
30	CCP-3OCF3	8,0	<sup>y</sup> <sub>1</sub> (20 °C)	= 156 mPa <sup>-</sup> s
	CCP-4OCF3	5,0		
	CCP-5OCF3	8,0	d·∆n	$= 0,50 \mu m$
	CGU-2-F	5,0	V <sub>10</sub> (20 °C, 1 kHz)	= 1,42V
	CGU-3-F	10,0	V <sub>90</sub> (20 °C, 1 kHz)	= 2,22 V
35	ECCP-3F.F	5,0	:	
	Σ	100,0		

	Mischung B			
	Verbindung	Konzentration /	Physikalische Eigensch	naften
	Abkürzung	Massen-%		
	PCH-7F	6,0	Klärpunkt (T(N,I))	= 91 °C
5	CCP-2OCF2.F.F	14,0	Übergang smektisch-	
	CCP-2OCF3	8,0	nematisch (T(S,N))	< -40 °C
	CCP-3OCF3	7,0	n <sub>0</sub> (20 °C, 589 nm)	= 1,4843
	CCP-4OCF3	6,0	∆n (20 °C, 589 nm)	= 0,1103
	CCP-5OCF3	8,0	Δε(20 °C, 1 kHz)	= 8,2
10	CGU-3-F	12,0	ε <sub>⊥</sub> (20 °C, 1 kHz)	= 3,9
	CGU-5-F	8,0	<sup>γ</sup> <sub>1</sub> (20 °C)	= 162 mPa's
	BCH-2F.F	9,0		
	BCH-3F.F	8,0	d·∆n	$= 0,50 \mu m$
	BCH-5F.F	8,0	V <sub>10</sub> (20 °C, 1 kHz)	= 1,46V
15	CBC-33F	3,0	V <sub>90</sub> (20 °C, 1 kHz)	= 2,27 V
	CBC-53F	3.0		
	Σ	100,0		
	Mischung C	1		
20	Mischung C Verbindung	Konzentration /	Physikalische Eigensc	haften
20	•	Konzentration / Massen-%	Physikalische Eigensc	haften
20	Verbindung		Physikalische Eigensc Klärpunkt (T(N,I))	naften = 92 °C
20	Verbindung Abkürzung	Massen-%		
20	Verbindung Abkürzung PCH-7F	Massen-% 6,0	Klärpunkt (T(N,I))	
20	Verbindung Abkürzung PCH-7F CCH-35	6,0 6,0	Klärpunkt (T(N,I)) Übergang smektisch-	= 92 °C
	Verbindung Abkürzung PCH-7F CCH-35 CCP-2OCF3	6,0 6,0 8,0	Klärpunkt (T(N,I)) Übergang smektisch- Nematisch (T(S,N))	= 92 °C < -40 °C
	Verbindung Abkürzung PCH-7F CCH-35 CCP-2OCF3 CCP-3OCF3	Massen-% 6,0 6,0 8,0 8,0	Klärpunkt (T(N,I)) Übergang smektisch- Nematisch (T(S,N)) n <sub>0</sub> (20 °C, 589 nm)	= 92 °C < -40 °C = 1,4760
	Verbindung Abkürzung PCH-7F CCH-35 CCP-2OCF3 CCP-3OCF3 CCP-4OCF3	6,0 6,0 8,0 8,0 7,0	Klärpunkt (T(N,I)) Übergang smektisch- Nematisch (T(S,N)) n <sub>0</sub> (20 °C, 589 nm) Δn (20 °C, 589 nm)	= 92 °C < -40 °C = 1,4760 = 0,0860
	Verbindung Abkürzung PCH-7F CCH-35 CCP-2OCF3 CCP-3OCF3 CCP-4OCF3 CCP-5OCF3	Massen-% 6,0 6,0 8,0 8,0 7,0 8,0	Klärpunkt (T(N,I)) Übergang smektisch- Nematisch (T(S,N)) n <sub>0</sub> (20 °C, 589 nm) Δn (20 °C, 589 nm) Δε(20 °C, 1 kHz)	= 92 °C <-40 °C = 1,4760 = 0,0860 = 7,3
	Verbindung Abkürzung PCH-7F CCH-35 CCP-2OCF3 CCP-3OCF3 CCP-4OCF3 CCP-5OCF3 CCP-2F.F.F	Massen-% 6,0 6,0 8,0 8,0 7,0 8,0 12,0	Klärpunkt (T(N,I)) Übergang smektisch- Nematisch (T(S,N)) $n_0$ (20 °C, 589 nm) $\Delta n$ (20 °C, 589 nm) $\Delta \epsilon$ (20 °C, 1 kHz) $\epsilon_{\perp}$ (20 °C, 1 kHz)	= 92 °C <-40 °C = 1,4760 = 0,0860 = 7,3 = 3,4
25	Verbindung Abkürzung PCH-7F CCH-35 CCP-2OCF3 CCP-3OCF3 CCP-4OCF3 CCP-5OCF3 CCP-5CF3 CCP-2F.F.F	Massen-% 6,0 6,0 8,0 8,0 7,0 8,0 12,0 11,0	Klärpunkt (T(N,I)) Übergang smektisch- Nematisch (T(S,N)) $n_0$ (20 °C, 589 nm) $\Delta n$ (20 °C, 589 nm) $\Delta \epsilon$ (20 °C, 1 kHz) $\epsilon_{\perp}$ (20 °C, 1 kHz)	= 92 °C <-40 °C = 1,4760 = 0,0860 = 7,3 = 3,4
25	Verbindung Abkürzung PCH-7F CCH-35 CCP-2OCF3 CCP-3OCF3 CCP-4OCF3 CCP-5OCF3 CCP-5F.F.F CCP-3F.F.F	Massen-% 6,0 6,0 8,0 8,0 7,0 8,0 12,0 11,0 8,0	Klärpunkt (T(N,I)) Übergang smektisch- Nematisch (T(S,N)) n <sub>0</sub> (20 °C, 589 nm) Δn (20 °C, 589 nm) Δε(20 °C, 1 kHz) ε <sub>1</sub> (20 °C, 1 kHz) γ <sub>1</sub> (20 °C)	= 92 °C <-40 °C = 1,4760 = 0,0860 = 7,3 = 3,4 = 125 mPa·s
25	Verbindung Abkürzung PCH-7F CCH-35 CCP-2OCF3 CCP-3OCF3 CCP-4OCF3 CCP-5OCF3 CCP-5F.F.F CCP-3F.F.F CCP-5F.F.F	Massen-% 6,0 6,0 8,0 8,0 7,0 8,0 12,0 11,0 8,0 5,0	Klärpunkt (T(N,I)) Übergang smektisch- Nematisch (T(S,N)) n <sub>0</sub> (20 °C, 589 nm) Δn (20 °C, 589 nm) Δε(20 °C, 1 kHz) ε <sub>1</sub> (20 °C, 1 kHz) γ <sub>1</sub> (20 °C)	= 92 °C < -40 °C = 1,4760 = 0,0860 = 7,3 = 3,4 = 125 mPa's = 0,50 μm
25	Verbindung Abkürzung PCH-7F CCH-35 CCP-2OCF3 CCP-3OCF3 CCP-4OCF3 CCP-5OCF3 CCP-5F.F.F CCP-3F.F.F CCP-3F.F.F CCP-3F.F.F CGU-3-F ECCP-3F.F	Massen-% 6,0 6,0 8,0 8,0 7,0 8,0 12,0 11,0 8,0 5,0 7,0	Klärpunkt (T(N,I)) Übergang smektisch- Nematisch (T(S,N)) n <sub>0</sub> (20 °C, 589 nm) Δn (20 °C, 589 nm) Δε(20 °C, 1 kHz) ε <sub>1</sub> (20 °C, 1 kHz) γ <sub>1</sub> (20 °C) d·Δn V <sub>10</sub> (20 °C, 1 kHz)	= 92 °C < -40 °C = 1,4760 = 0,0860 = 7,3 = 3,4 = 125 mPa's = 0,50 µm = 1,68V

	Mischung D		1	
	Verbindung	Konzentration /	Physikalische Eigensch	naften
	Abkürzung	Massen-%		
	PCH-7F	9,0	Klärpunkt (T(N,I))	= 92 °C
5	CCP-2OCF3	8,0	Übergang smektisch-	
	CCP-3OCF3	7,0	Nematisch (T(S,N))	< -30 °C
	CCP-5OCF3	6,0	n <sub>0</sub> (20 °C, 589 nm)	= 1,4901
	CCP-2F.F.F	10,0	∆n (20 °C, 589 nm)	= 0,1114
	ECCP-3F.F	10,0	Δε(20 °C, 1 kHz)	= 6,1
10	CGU-3-F	6,0	ε <sub>⊥</sub> (20 °C, 1 kHz)	= 3,6
	BCH-2F.F	9,0	<sup>γ</sup> <sub>1</sub> (20 °C)	= 136 mPa <sup>-</sup> s
55	BCH-3F.F	9,0		
<b>⋌</b> ●;	BCH-5F.F	9,0	d·∆n	$= 0,50 \mu m$
}.'`	BCH-32F	7,0	V <sub>10</sub> (20 °C, 1 kHz)	= 1,73V
15	BCH-52F	7,0	V <sub>90</sub> (20 °C, 1 kHz)	= 2,64 V
	CBC-33F	3,0		
	Σ	100,0		

Die so realisierten TN-Zellen zeichnen sich insbesondere durch ihre niedrige Ansteuerspannung (Schwellenspannung sowie Sättigungsspannung) in Kombination mit einer hervorragenden Stabilität bei der Lagerung bei tiefen Temperaturen aus.

Die Paare der Mischungen A-B und C-D stellen je ein 2-Flaschensystem mit variabler Doppelbrechung im Bereich von ca 0,087 bis 0,111 dar und die Mischungspaare A-C und B-D je ein 2-Flaschensystem mit variabler Schwellenspannung im Bereich von ca. 1,4V bis 1,7V. Die vier Mischungen A bis D können somit als die Eckmischungen eines 4-Flaschensystems, welches diese Bereiche abdeckt, verwendet werden.

30

10

15

#### Patentansprüche

 Flüssigkristallines Medium mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindung(en) der allgemeinen Formel I

 $R^1 \longrightarrow H \longrightarrow O \longrightarrow K^1$ 

4

worin

R<sup>1</sup> einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bzw. 2 bis 7 C-Atomen,

X<sup>1</sup> F, OCF<sub>3</sub> oder OCHF<sub>2</sub> bedeutet,

eine, zwei oder mehr Verbindung(en) der allgemeinen Formel II

 $R^{2} \xrightarrow{H} O \xrightarrow{F} X^{2} \parallel$ 



worin

R<sup>2</sup> einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bzw. 2 bis 7 C-Atomen,

30 X<sup>2</sup> F, OCF<sub>3</sub> oder OCHF<sub>2</sub> bedeutet und

eine oder mehrere Verbindung(en) der allgemeinen Formel IV

$$R^4 + H + O - X^4$$
IV

10

15

20

25

30

35

worin

R<sup>4</sup> einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bzw. 2 bis 7 C-Atomen,

X<sup>5</sup> F, Cl, OCF<sub>3</sub> oder OCHF<sub>2</sub>, bevorzugt F oder OCF<sub>3</sub> und

k 0 oder 1 bedeutet

enthält.

2. Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindung(en) der Formel III

 $R^3$   $X^3$   $Z^{32}$   $X^3$   $Y^3$ 

enthält, worin

R<sup>3</sup> einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bzw. 2 bis 7 C-Atomen,

Z<sup>32</sup> und, wenn vorhanden, Z<sup>32</sup> jeweils unabhängig voneinander -CH2-CH2-, -CH=CH- oder eine Einfachbindung,

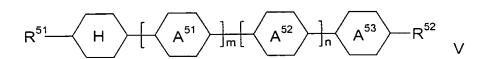
 $\begin{array}{c|c}
\hline
 & A^3 \\
\hline
 & O \\
\hline
 & O \\
\hline
 & F \\
\hline
 & O \\
\hline
 & F \\
\hline
 & O \\
 &$ 

 $\chi^3$  F, OCF<sub>3</sub> oder OCHF<sub>2</sub> und

r 0 oder 1 bedeutet.

 Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindung(en) der Formel V

5



10

enthält, worin



$$A^{51}$$
,  $A^{52}$  und  $A^{53}$ 

15

jeweils unabhängig voneinander,

20

25

R<sup>51</sup> und R<sup>52</sup> jeweils unabhängig voneinander, einen Alkyl- , Alkoxyoder Alkenylrest mit 1 bzw. 2 bis 7 C-Atomen,

X<sup>5</sup> F, Cl, OCF<sub>3</sub> oder OCHF<sub>2</sub> und

30

35

n und m

jeweils unabhängig voneinander, 0 oder 1 bedeutet.

4. Medium nach mindestens eine der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindung(en) der Formel I im Gesamtgemisch mindestens 5 Gew.-% beträgt.

15

20

- 5. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formeln II bis VII zusammen im Gesamtgemisch 40 % bis 90 Gew.-%.
- 5 6. Medium nach mindestens eienm der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es Bestandteil eines Mehrflaschensystems ist .
  - 7. Verwendung eines Mediums nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 als Bestandteil eines Mehrflaschensystems.
  - 8. Verwendung eines flüssigkristallinen Mediums nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 für elektrooptische Zwecke.
  - 9. Mehrflaschensystem, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Flüssigkristallmedium nach mindestens eienm der Ansprüche 1 bis 5 enthält.
    - 10. Elektrooptische Flüssigkristallanzeige enthaltend ein flüssigkristallines Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6

25

10

15

25

30

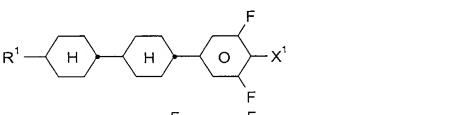
35

Ł

1

#### Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es jeweils eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln I II und IV



$$R^2$$
  $H$   $O$   $F$   $F$   $F$   $F$ 

$$R^4$$
  $H$   $O$   $X^4$   $IV$ 

enthält, worin die Parameter die im Text gegbene Bedeutung besitzen, sowie dessen Verwendung als Bestandteil eines Mehrflaschensystems, sowie in elektrooptischen Anzeigen und derartige Mehrflaschensysteme und Anzeigen die dieses Medium enthalten.